

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 novembre 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/90429 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C22C 19/07, C03B 37/095, 37/04, C22F 1/10

KR, LU, MC, NL, NO, NZ, PL, PT, RU, SE, SK, TR, UA,
ZA seulement) : SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18,
avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01590

(22) Date de dépôt international : 23 mai 2001 (23.05.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/06583 23 mai 2000 (23.05.2000) FR

(71) Déposant (pour AT, AU, BE, BR, BY, CA, CH, CN, CY, CZ,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IN, IS, IT, JP,

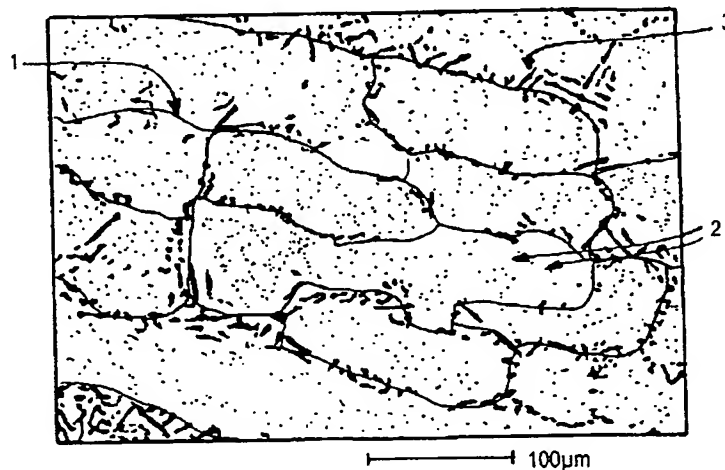
(71) Déposant (pour AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, JP, KR, LU, MC, NL, PT, SE, TR seulement) :
SAINT-GOBAIN SEVA [FR/FR]; 43, rue du Pont de Fer,
F-71100 Chalon sur Saône (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BERTHOD, Patrice [FR/FR]; 42, allée Pierre Lalle-
mant, F-54700 Pont-à-Mousson (FR). BERNARD,
Jean-Luc [FR/FR]; 51, rue André Ouden, Giencourt,
F-60600 Clermont (FR). LIEBAUT, Christophe [FR/FR];
Grande Rue, F-71640 Mercurey (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING MINERAL WOOL, COBALT-BASED ALLOYS THEREFOR AND OTHER USES

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE LAINE MINERALE, ALLIAGES A BASE DE COBALT POUR LE PROCEDE
ET AUTRES UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention concerns a method for making mineral wool by internal centrifuging characterised in that the temperature of the mineral material in the fibre-forming spinner is at least 1150 °C and the fibre-forming spinner consists of a cobalt-based alloy comprising the following elements (in weight percentages of the alloy): Cr 23 to 34 %, Fe less than 3 %, Ni 6 to 12 %, Si less than 1 %, Ta 3 to 10 %, Mn less than 0.5 %, C 0.2 to 1.2 %, Zr less than 0.1 %, W 0 to 8 %, the rest being formed by cobalt and unavoidable impurities, the mol ratio of tantalum to carbon being at least 0.3. The invention also concerns alloys particularly suited for this method corresponding to said formula and do not contain tungsten. The inventive alloys can be used for other purposes in oxidising atmosphere at a temperature of at least 1100 °C.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/90429 A1



(74) Mandataires : CARDIN, Elise etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HR, HU, IN, IS, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, ZA.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publiée :

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Le procédé de fabrication de laine minérale par centrifugation interne est caractérisé en ce que la température de la matière minérale dans l'assiette de fibrage est d'au moins 1150 °C et en ce que l'assiette de fibrage est constituée d'un alliage à base de cobalt comprenant les éléments suivants (en pourcentage pondéral de l'alliage): Cr 23 à 34 %, Fe moins de 3 %, Ni 6 à 12 %, Si moins de 1 %, Ta 3 à 10 %, Mn moins de 0,5 %, C 0,2 à 1,2 %, Zr moins de 0,1 %, W 0 à 8 %, le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant d'au moins 0,3. Des alliages particulièrement adaptés à ce procédé répondent à la formule ci-dessus et ne renferment pas de tungstène. Les alliages selon l'invention peuvent être utilisés à d'autres fins en atmosphère oxydante à une température d'au moins 1100 °C.

5

**PROCEDE DE FABRICATION DE LAINE MINERALE,
ALLIAGES A BASE DE COBALT POUR LE PROCEDE
ET AUTRES UTILISATIONS**

10

La présente invention concerne un procédé de fabrication de laine minérale par fibrage d'une composition minérale en fusion, utilisant des outils en alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute température en milieu oxydant tel que le verre fondu, et des alliages à base de cobalt utilisables à haute température, notamment pour la réalisation d'articles pour l'élaboration et/ou la transformation à chaud du verre ou autre matière minérale, tels que des organes de machines de fabrication de laine minérale.

Une technique de fibrage, dite par centrifugation interne, consiste à laisser tomber continûment du verre liquide à l'intérieur d'un ensemble de pièces de révolution tournant à très grande vitesse de rotation autour de leur axe vertical. Une pièce maîtresse, dénommée « assiette », reçoit le verre contre une paroi dite « bande » percée de trous, que le verre traverse sous l'effet de la force centrifuge pour s'en échapper de toutes parts sous la forme de filaments fondus. Un brûleur annulaire situé au-dessus de l'extérieur de l'assiette, produisant un courant de gaz descendant longeant la paroi extérieure de la bande, dévie ces filaments vers le bas en les étirant. Ceux-ci se « solidifient » ensuite sous la forme de laine de verre.

L'assiette est un outil de fibrage très sollicité thermiquement (chocs thermiques lors des démarrages et arrêts, et établissement en utilisation stabilisée d'un gradient de température le long de la pièce), mécaniquement (force centrifuge, érosion due au passage du verre) et chimiquement (oxydation et corrosion par le verre fondu, et par les gaz chauds sortant du brûleur autour de l'assiette). Ses principaux modes de détérioration sont : la déformation par fluage

à chaud des parois verticales, l'apparition de fissures horizontales ou verticales, l'usure par érosion des orifices de fibrage, qui nécessitent le remplacement pur et simple des organes. Leur matériau constitutif se doit donc de résister pendant un temps de production suffisamment long pour rester compatible avec les contraintes techniques et économiques du procédé. On recherche à cet effet des matériaux doués d'une certaine ductilité, de résistance au fluage et résistance à la corrosion et/ou oxydation.

Un matériau conventionnel pour la réalisation de ces outils est un superalliage à base de nickel et de chrome renforcé par des carbures de chrome et de tungstène, utilisable jusqu'à une température maximale de l'ordre de 1000 à 1050°C.

Pour fibrer des verres à plus haute température, notamment pour fabriquer de la laine minérale à partir de verres très visqueux tels que le basalte, on a proposé d'utiliser des superalliages à base de cobalt, élément réfractaire (point de fusion égal à 1495°C) qui apporte à la matrice de l'alliage une résistance mécanique intrinsèque à haute température supérieure à celle d'une matrice à base de nickel.

Ces alliages contiennent toujours du chrome pour la résistance à l'oxydation, ainsi que généralement du carbone et du tungstène pour obtenir un effet de renforcement par précipitation de carbures. Ils renferment également du nickel en solution solide qui stabilise le réseau cristallin du cobalt en cubique face centrée à toutes températures.

On connaît ainsi de WO-A-99/16919 un alliage à base de cobalt ayant des propriétés mécaniques améliorées à haute température, comprenant essentiellement les éléments suivants (en pourcentage pondéral de l'alliage) :

Cr	26 à 34%
Ni	6 à 12%
W	4 à 8%
Ta	2 à 4%
C	0,2 à 0,5%
Fe	moins de 3%
Si	moins de 1%
Mn	moins de 0,5%
Zr	moins de 0,1 %

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant de l'ordre de 0,4 à 1.

La sélection des proportions en carbone et tantale est destinée à former dans l'alliage un réseau dense mais discontinu de carbures intergranulaires constitués essentiellement par des carbures de chrome sous forme Cr_7C_3 et $(\text{Cr},\text{W})_{23}\text{C}_6$ et par des carbures de tantale TaC . Cette sélection confère à l'alliage des propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation améliorées à haute température, permettant le fibrage d'un verre fondu dont la température est de 1080°C .

L'invention s'est donné pour objectif de réaliser le fibrage de verre ou matériau similaire à des températures encore plus élevées, pour travailler une palette plus variée de compositions de matières minérales.

A cet égard, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de laine de minérale par centrifugation interne, dans lequel on déverse un débit de matière minérale en fusion dans une assiette de fibrage dont la bande périphérique est percée d'une multitude d'orifices par lesquels s'échappent des filaments de matière minérale fondue qui sont ensuite étirés en laine sous l'action d'un gaz, caractérisé en ce que la température de la matière minérale dans l'assiette est d'au moins 1100°C et en ce que l'assiette de fibrage est constituée d'un alliage à base de cobalt comprenant les éléments suivants (en pourcentage pondéral de l'alliage) :

	Cr	23 à 34%
	Ni	6 à 12%
	Ta	3 à 10%
25	C	0,2 à 1,2%
	W	0 à 8%
	Fe	moins de 3%
	Si	moins de 1%
	Mn	moins de 0,5%
30	Zr	moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant d'au moins 0,3.

Ce procédé se caractérise notamment par l'utilisation d'un alliage très riche en tantale par rapport aux alliages connus. Dans une telle composition d'alliage, le

renfort intra- et intergranulaire fait appel essentiellement au tantale, présent notamment aux joints de grains sous forme de carbures TaC.

De manière très surprenante, on a constaté que ces alliages présentent des caractéristiques mécaniques excellentes à haute température de l'ordre de 5 1200 à 1300°C, qui leur permettent de résister aux contraintes très élevées imposées par la technique de fibrage par centrifugation, malgré la présence de milieux oxydants (verre, air chaud) très agressifs.

En effet, les inventeurs ont pu observer que pour des températures de fibrage aussi élevées que 1150-1200°C et plus, la résistance mécanique est le 10 facteur prépondérant dans la durée de vie des assiettes. Alors que d'autres alliages, notamment selon WO-A-99/16919 ont une résistance à l'oxydation et à la corrosion par le verre excellente, leurs propriétés mécaniques se révèlent insuffisantes à partir de 1100°C, en particulier de 1150°C, causant la ruine rapide de l'assiette.

15 Le procédé selon l'invention se caractérise par l'utilisation d'alliages présentant un bon compromis entre la résistance mécanique et la résistance à l'oxydation à partir de 1100°C, et avantageusement de 1150°C. Ce compromis est obtenu avec des alliages dont les zones intergranulaires sont riches en précipités de carbure de tantale qui ont un point de fusion élevé et jouent un rôle de renfort 20 mécanique en s'opposant au fluage intergranulaire à très haute température. La teneur élevée en tantale présent dans l'alliage a en outre un effet notable sur la tenue à l'oxydation :

- dans la matrice, le tantale présent en solution solide ou sous forme de fins carbures TaC intragranulaires peut former des oxydes Ta_2O_5 qui se mêlent à la 25 couche superficielle d'oxyde de chrome Cr_2O_3 d'auto-passivation à laquelle ils apportent davantage de cohésion et d'accrochage vis-à-vis de l'alliage ;

- aux joints de grains, les carbures de tantale intergranulaires proches de la surface de l'assiette s'oxydent sur place en Ta_2O_5 , les amas de Ta_2O_5 formant des « bouchons » empêchant la pénétration du milieu agressif (verre liquide, gaz 30 chauds) dans les espaces intergranulaires.

L'alliage ainsi obtenu reste stable à haute température grâce à une dissolution à l'état solide limitée du TaC à 1200-1300°C.

Le procédé selon l'invention permet donc de fibrer du verre ou une composition minérale fondue similaire ayant une température de liquidus T_{liq} de

l'ordre de 1100°C ou plus, plus particulièrement 1140°C ou plus.

En général, le fibrage de ces compositions minérales fondues peut être effectué dans une plage de températures (pour la composition fondue parvenant dans l'assiette) comprise entre T_{liq} et $T_{log2,5}$ où $T_{log2,5}$ est la température à laquelle la composition fondue présente une viscosité de $10^{2,5}$ poise (dPa.s). Pour fibrer selon l'invention à partir de 1150°C, les compositions correspondantes sont de préférence celles dont T_{liq} est d'au moins 1140°C.

Parmi ces compositions de matière minérale, on peut préférer des compositions renfermant une quantité de fer significative, qui sont moins corrosives vis-à-vis du métal constitutif des organes de fibrage.

Ainsi, le procédé selon l'invention utilise avantageusement une composition de matière minérale oxydante notamment vis-à-vis du chrome, capable de réparer ou reconstituer la couche protectrice d'oxyde Cr_2O_3 qui s'établit en surface. A cet égard, on peut préférer des compositions renfermant du fer essentiellement sous forme ferrique (oxyde Fe_2O_3), notamment avec un rapport molaire des degrés d'oxydation II et III, exprimé par le rapport $\frac{FeO}{FeO + Fe_2O_3}$ de l'ordre de 0,1 à 0,3, notamment 0,15 à 0,20.

Avantageusement, la composition de matière minérale renferme une teneur en fer élevée permettant une cinétique rapide de reconstitution de l'oxyde de chrome avec un taux d'oxyde de fer (taux dit « fer total », correspondant à la teneur totale en fer exprimée conventionnellement sous forme de Fe_2O_3 équivalent) d'au moins 3%, de préférence d'au moins 4%, notamment de l'ordre de 4 à 12%, en particulier d'au moins 5%. Dans la plage de redox ci-dessus, cela correspond à une teneur en fer ferrique Fe_2O_3 seul d'au moins 2,7%, de préférence au moins 3,6%

De telles compositions sont connues notamment de WO-99/56525 et comprennent avantageusement les constituants suivants :

SiO ₂	38-52%, de préférence 40-48%
Al ₂ O ₃	17-23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	56-75%, de préférence 62-72%

	RO (CaO+MgO)	9-26%, de préférence 12-25%
	MgO	4-20%, de préférence 7-16%
	MgO/CaO	$\geq 0,8$, de préférence $\geq 1,0$ ou $\geq 1,15$
	R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O)	$\geq 2\%$
5	P ₂ O ₅	0-5%
	Fer total (Fe ₂ O ₃)	$\geq 1,7\%$, de préférence $\geq 2\%$
	B ₂ O ₃	0-5%
	MnO	0-4%
	TiO ₂	0-3%
10	D'autres compositions se révèlent particulièrement appropriées pour le procédé selon l'invention.	

Elles sont caractérisées par les pourcentages pondéraux suivants :

	SiO ₂	39-55%, de préférence	40-52%
	Al ₂ O ₃	16-27%, --	16-25%
15	CaO	3-35%, --	10-25%
	MgO	0-15%, --	0-10%
	Na ₂ O	0-15%, --	6-12%
	K ₂ O	0-15%, --	3-12%
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-17%, --	12-17%
20	P ₂ O ₅	0-3%, --	0-2%
	Fer total (Fe ₂ O ₃)	0-15%, --	4-12%
	B ₂ O ₃	0-8%, --	0-4%
	TiO ₂	0-3%,	

MgO étant compris entre 0 et 5%, notamment entre 0 et 2% lorsque R₂O \leq 13,0%.

25 Avantageusement, la composition de laine minérale comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

	SiO ₂	39-55%, de préférence	40-52%
	Al ₂ O ₃	16-25%, --	17-22 %
	CaO	3-35%, --	10-25%
30	MgO	0-15%, --	0-10%
	Na ₂ O	0-15%, --	6-12%
	K ₂ O	0-15%, --	6-12%
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	13,0-17%,	
	P ₂ O ₅	0-3 %, --	0-2%

7

Fer total (Fe_2O_3)	0-15%,	—	2-3%
B_2O_3	0-8 %,	--	0-4%
TiO_2	0-3%,		

Les compositions peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3% de composés à
 5 considérer comme des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce genre de composition.

De par l'association d'un taux d'alumine élevé, compris entre 16 et 27%, de
 préférence supérieur à 17% et/ou de préférence inférieur à 25%, notamment à
 22%, pour une somme d'éléments formateurs, silice et alumine, comprise entre
 10 57 et 75%, de préférence supérieur à 60% et/ou de préférence inférieur à 72%,
 notamment à 70%, avec une quantité d'alcalins (R_2O : soude et potasse) élevée
 comprise entre 10 et 17%, avec MgO compris entre 0 et 5%, notamment entre 0
 et 2%, lorsque $\text{R}_2\text{O} \leq 13,0\%$, les compositions possèdent la propriété
 remarquable d'être fibrables dans un vaste domaine de température et confèrent
 15 en outre un caractère biosoluble à pH acide aux fibres obtenues. Selon des
 réalisations particulières, le taux d'alcalin est de préférence supérieur à 12%,
 notamment à 13,0% et même 13,3% et/ou de préférence inférieur à 15%,
 notamment inférieur à 14,5%.

Ce domaine de compositions s'avère particulièrement intéressant car on
 20 observe, que contrairement aux opinions reçues, la viscosité du verre fondu ne
 baisse pas significativement avec l'augmentation du taux d'alcalins. Cet effet
 remarquable permet d'augmenter l'écart entre la température correspondant à la
 viscosité du fibrage et la température de liquidus de la phase qui cristallise et ainsi
 d'améliorer considérablement les conditions de fibrage et rend notamment
 25 possible le fibrage en centrifugation interne d'une nouvelle famille de verres
 biosolubles.

Selon un mode de réalisation, les compositions possèdent des taux
 d'oxyde de fer compris entre 5 et 12%, notamment entre 5 et 8%, ce qui peut
 permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laines minérales.

30 Avantageusement, ces compositions respectent le ratio :

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,5$, de préférence $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,6$,
 notamment $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,7$ qui apparaît favoriser l'obtention d'une
 température à la viscosité de fibrage supérieure à la température de liquidus.

Selon une variante, les compositions suivant l'invention ont de préférence un taux de chaux compris entre 10 et 25%, notamment supérieur à 12%, de préférence supérieur à 15% et/ou de préférence inférieur à 23%, notamment inférieur à 20%, et même inférieur à 17% associé à un taux de magnésie compris entre 0 et 5%, avec de préférence moins de 2% de magnésie, notamment moins de 1% de magnésie et/ou un taux de magnésie supérieur à 0,3%, notamment supérieur à 0,5%.

Selon une autre variante, le taux de magnésie est compris entre 5 et 10% pour un taux de chaux compris entre 5 et 15%, et de préférence entre 5 et 10%.

Ajouter du P_2O_5 , qui est optionnel, à des teneurs comprises entre 0 et 3%, notamment supérieur à 0,5% et/ou inférieur à 2%, peut permettre d'augmenter la biosolubilité à pH neutre. Optionnellement, la composition peut aussi contenir de l'oxyde de bore qui peut permettre d'améliorer les propriétés thermiques de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans la composante radiative et également augmenter la biosolubilité à pH neutre. On peut également inclure du TiO_2 dans la composition, de manière optionnelle, par exemple jusqu'à 3%. D'autres oxydes tels que BaO, SrO, MnO, Cr_2O_3 , ZrO_2 , peuvent être présents dans la composition, chacun jusqu'à des teneurs de 2% environ.

Pour ces compositions, la différence entre la température correspondant à une viscosité de $10^{2,5}$ poises (decipascal.seconde), notée $T_{log\ 2,5}$ et le liquidus de la phase qui cristallise, notée T_{Liq} est de préférence d'au moins $10^\circ C$. Cette différence, $T_{log\ 2,5} - T_{Liq}$ définit le "palier de travail" des compositions de l'invention, c'est-à-dire, la gamme de températures dans laquelle on peut fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. Cette différence s'établit de préférence à au moins 20 ou $30^\circ C$, et même à plus de $50^\circ C$, notamment plus de $100^\circ C$.

L'invention peut être mise en œuvre de diverses façons avantageuses reposant sur le choix de la composition de l'alliage.

Le nickel, présent dans l'alliage sous forme d'une solution solide en tant qu'élément stabilisant la structure cristalline du cobalt, est utilisé dans la gamme de proportions habituelle de l'ordre de 6 à 12%, avantageusement de 8 à 10% en poids de l'alliage.

Le chrome contribue à la résistance mécanique intrinsèque de la matrice dans laquelle il est présent en partie en solution solide, ainsi que sous forme de

carbures essentiellement de type Cr_{23}C_6 en dispersion fine à l'intérieur des grains où ils apportent une résistance au fluage intragranulaire. Il peut contribuer également au renforcement intergranulaire de l'alliage sous forme de carbures de type Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6 présents aux joints de grains, qui empêchent le glissement grain sur grain. Un traitement thermique détaillé plus loin permet de convertir les carbures Cr_7C_3 en Cr_{23}C_6 plus stables à haute température. Le chrome contribue à la résistance à la corrosion en tant que précurseur d'oxyde de chrome formant une couche protectrice à la surface exposée au milieu oxydant. Une quantité minimale de chrome est nécessaire pour la formation et le maintien de cette couche protectrice. Une teneur en chrome trop élevée est cependant néfaste à la résistance mécanique et à la ténacité aux températures élevées, car elle conduit à une rigidité trop élevée et une aptitude à l'allongement sous contrainte trop faible incompatible avec les contraintes à haute température.

De façon générale, la teneur en chrome d'un alliage utilisable selon l'invention sera de 23 à 34% en poids, de préférence de l'ordre de 26 à 32% en poids, avantageusement d'environ 28 à 30% en poids.

Le tantale est présent en solution solide dans la matrice de cobalt dont cet atome lourd distord localement le réseau cristallin et gêne, voire bloque, la progression des dislocations quand le matériau est soumis à un effort mécanique, contribuant ainsi à la résistance intrinsèque de la matrice. Il est capable en outre de former avec le carbone des carbures TaC présents, d'une part en dispersion fine à l'intérieur des grains et où ils empêchent le fluage intragranulaire, d'autre part aux joints de grains où ils apportent un renforcement intergranulaire, éventuellement complété par des carbures de chrome.

La teneur minimale en tantale permettant d'obtenir la résistance mécanique à très haute température selon l'invention est de l'ordre de 3%, la limite supérieure pouvant être choisie à environ 10%. La teneur en tantale est, de préférence, de l'ordre de 4 à 10%, en particulier de 4,2 à 10%, très avantageusement de 4,5 à 10%, plus particulièrement 5 à 10%. La quantité de tantale est plus avantageusement de l'ordre de 5,5 à 9% en poids, notamment d'environ 6 à 8,5%.

Le carbone est un constituant essentiel de l'alliage, nécessaire à la formation des précipités de carbures métalliques.

La teneur en carbone détermine directement la quantité de carbures

présente dans l'alliage. Elle est d'au moins 0,2% pour obtenir le renfort minimum désiré, mais limitée à au plus 1,2% pour éviter que l'alliage ne devienne dur et difficile à usiner en raison d'une trop grande densité de renforts. Le manque de ductilité de l'alliage à de telles teneurs l'empêche d'accommoder sans se rompre une déformation imposée (par exemple d'origine thermique) et de résister suffisamment à la propagation des fissures.

Avantageusement la teneur en carbone est de l'ordre de 0,3 à 1,1% en poids, de préférence de l'ordre de 0,35 à 1,05% en poids.

Selon l'invention, on ajuste la composition de l'alliage pour avoir une présence significative de carbures de tantale aux joints de grains.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de l'alliage est telle que tous les carbures intergranulaires sont des carbures de tantale. Ceci peut être réalisé en choisissant une teneur en tantale suffisamment élevée pour déplacer les réactions de formation de carbure en faveur de la formation de TaC.

A cette fin, on choisit avantageusement des teneurs en tantale et en carbone telles que le rapport molaire Ta/C est supérieur ou égal à 0,9, de préférence est d'environ 1 à 1,2.

Les carbures de tantale TaC présentent une stabilité à haute température remarquable ; les inventeurs ont en effet observé par des coupes métallographiques que la structure de ces carbures est peu affectée par une exposition à haute température de l'ordre de 1300°C. On ne peut observer qu'une « dissolution » limitée des carbures TaC par départ probable de Ta et C dans la matrice sans conséquence pour les propriétés mécaniques. Ainsi, un alliage dont le renfort intergranulaire est constitué uniquement de carbures de tantale TaC garantit la pérennité du renfort dans des conditions d'utilisation extrêmes à très haute température.

Les carbures de tantale contribuent également à la résistance à l'oxydation de l'alliage dans de telles conditions, car en s'oxydant partiellement en particules de Ta₂O₅ ils forment au niveau des joints de grains des amas qui agissent comme des bouchons qui empêchent la pénétration du milieu oxydant à l'intérieur du matériau. Le milieu oxydant est maintenu en surface de l'outil, où la couche protectrice d'oxyde de chrome conserve une bonne adhérence à l'alliage de base semble-t-il grâce à la formation dans la zone superficielle de l'assiette de Ta₂O₅ qui favorise l'accrochage de Cr₂O₃ sur l'alliage.

On obtient ainsi un renfort efficace et durable ce qui permet de n'utiliser qu'une relativement faible teneur en carbone qui ne nuit pas à l'usinabilité du matériau.

Dans ce mode de réalisation, la teneur en carbone est avantageusement d'environ 0,3 à 0,55% en poids de l'alliage, de préférence d'environ 0,35 à 0,5%.

Ces teneurs assez basses en carbone permettent d'obtenir une phase de renfort précipité intergranulaire suffisamment dense mais non continue qui ne favorise donc pas la propagation des fissures aux joints de grains.

Dans un mode de réalisation moins préféré, la composition d'alliage est telle que les carbures intergranulaires ne comportent pas uniquement des carbures de tantale, ceux-ci étant toutefois présents en assez grande quantité. Ceci peut être réalisé en choisissant une teneur en carbone relativement élevée pour que la proportion de TaC par rapport aux carbures intergranulaires totaux fournisse la quantité de carbures de tantale désirée.

A cette fin, on choisit avantageusement la teneur en carbone de l'ordre de 0,8 à 1,2%, de préférence de l'ordre de 0,9 à 1,1%, en particulier d'environ 0,95 à 1%.

Avec de telles teneurs en carbone, le réseau de carbures intergranulaires est très dense, mais ne se révèle pas préjudiciable pour une utilisation à température élevée supérieure à 1150°C. En effet, à partir de cette température, une partie des carbures $M_{23}C_6$ a tendance à se dissoudre en solution solide, de sorte que la phase précipitée intergranulaire gagne peu à peu en discontinuité et lutte activement contre la propagation des fissures.

Un rapport molaire tantale au carbone Ta/C inférieur à 0,9 peut alors être aussi faible que 0,3, de préférence 0,35, la proportion de TaC parmi le total des carbures intergranulaires étant de l'ordre de 50% en volume, le reste étant constitué par des carbures de type $M_{23}C_6$ où M est essentiellement le chrome.

Avantageusement, le rapport molaire Ta/C est de l'ordre de 0,35 à 0,45.

Malgré la présence de carbures $M_{23}C_6$ moins stables à haute température, le renfort intergranulaire reste efficace à 1200-1300°C grâce à la présence en quantité suffisante de TaC intacts ou oxydés en Ta_2O_5 . La présence de chrome aux joints de grains constitue par ailleurs une source de diffusion de chrome utile pour la résistance à la corrosion.

Du tungstène peut éventuellement être présent dans l'alliage de l'assiette. Il

se trouve alors en solution solide dans la matrice dont il améliore la résistance mécanique intrinsèque par un effet de distorsion du réseau cristallin du cobalt. Il peut aussi participer avec le chrome à la formation de carbures $M_{23}C_6$ intergranulaires (que l'on note alors $(Cr,W)_{23}C_6$) lorsque le rapport molaire Ta/C est inférieur à 0,9.

Il est toutefois apparu que, pour les deux modes de réalisation présentés ci-dessus, la présence de tungstène pouvait avoir un effet nuisible à la résistance mécanique de l'alliage.

En effet, on a observé que les alliages renfermant du tungstène présentent une microstructure révélant la formation d'une nouvelle phase intergranulaire qui serait constituée de l'une des phases TCP « Topologically Close Compact », la phase sigma CoCr, qui fragiliserait l'alliage. La formation de cette phase serait due à une trop forte présence des éléments censés passer en solution dans le cobalt cristallisé. Les alliages selon l'invention se caractérisant déjà par une relativement forte proportion de tantale, la présence additionnelle de tungstène en plus du chrome, du nickel et du carbone, forcerait une partie des éléments de la matrice à s'associer dans les joints de grains ou même dans la matrice. On a, en outre, pu observer, après exposition d'alliages contenant du tungstène à des températures très élevées de l'ordre de 1300°C, que la composition chimique locale conduit à la manière d'un eutectique à une fusion au joint de grain. En l'absence de tungstène, le point de fusion au joint de grain serait plus élevé et il n'observerait pas cette fusion locale à 1300°C ; de fait, on n'observe pas cette fusion et le joint de grain reste intact même à 1300°C.

Ainsi, un procédé préféré selon l'invention utilise un alliage dénué de tungstène, ou sensiblement dénué de tungstène, étant entendu qu'une quantité de tungstène minime peut être tolérée de l'ordre de grandeur de traces d'une impureté métallique couramment admissible au sens métallurgique. Cet alliage est en particulier préféré pour des températures de travail très élevées, notamment lorsque la composition minérale arrive dans l'assiette avec une température d'au moins 1150°C, en particulier si la composition minérale a une température de liquidus de 1140°C ou plus. Mais cet alliage présente également des propriétés mécaniques intéressantes à plus faible température, de l'ordre de 1000°C dans l'assiette, notamment une tenue au fluage améliorée qui autorise de nouvelles conditions de fibrage au niveau des dimensions de l'assiette ou de la

vitesse de rotation. Dans un procédé très préféré, l'alliage dénué de tungstène est renforcé exclusivement de carbures de tantale et ne souffre qu'une légère modification de la densité de renfort intergranulaire.

L'alliage peut contenir d'autres éléments constitutifs usuels ou impuretés
5 inévitables. Il comporte en général :

- du silicium en tant que désoxydant du métal fondu lors de l'élaboration et du moulage de l'alliage, à raison de moins de 1% en poids ;
- du manganèse également désoxydant, à raison de moins de 0,5% en poids ;
- 10 - du zirconium en tant que piègeur d'éléments indésirables tels que le soufre ou le plomb, à raison de moins de 0,1% en poids ;
- du fer, en une proportion pouvant aller jusqu'à 3% en poids sans altération des propriétés du matériau ;
- la quantité cumulée des autres éléments introduits à titre d'impuretés avec
15 les constituants essentiels de l'alliage (« impuretés inévitables ») représente avantageusement moins de 1% en poids de la composition de l'alliage.

Les alliages selon l'invention sont de préférence exempts de B, Hf, Y, Dy, Re et autres terres rares.

Parmi les alliages décrits plus haut, certains sont également des objets de
20 l'invention.

L'invention a en particulier pour objet un alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute température en milieu oxydant, comprenant en outre du chrome, du nickel, du tantale et du carbone, caractérisé en ce qu'il ne renferme pas de tungstène et en ce qu'il se compose essentiellement des
25 éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage) :

Cr	23 à 34%
Ni	6 à 12%
Ta	3 à 10%
30 C	0,2 à 1,2%
Fe	moins de 3%
Si	moins de 1%
Mn	moins de 0,5%
Zr	moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire Ta/C étant d'au moins 0,3, de préférence au moins 0,35.

Cet alliage selon l'invention se caractérise essentiellement par une teneur en tantale élevée et par l'absence de tungstène. Ceci permet de constituer des phases de renfort, précipitées ou en solution solide, principalement à base de tantale, qui assurent une résistance élevée à haute température.

Les teneurs en chrome, nickel, carbone peuvent être choisies dans les plages avantageuses indiquées précédemment.

La teneur en tantale est de préférence de l'ordre de 4 à 10%, en particulier de 4,2 à 10%, très avantageusement de 4,5 à 10%.

De préférence, le rapport molaire Ta/C est supérieur ou égal à 0,9 ; avantageusement, il est d'environ 1 à 1,2. La teneur en carbone est alors avantageusement de 0,3 à 0,55% en poids, de préférence d'environ 0,35 à 0,5%.

En variante, la teneur en carbone est de l'ordre de 0,8 à 1,2%, de préférence de 0,9 à 1,1%, en particulier d'environ 0,95 à 1%. Le rapport molaire Ta/C est alors avantageusement de 0,3 à 0,5, avantageusement de 0,35 à 0,45.

Ces alliages dénués de tungstène sont particulièrement appréciables pour conduire un procédé à haute température d'au moins 1150 à 1200°C, mais peuvent bien entendu être employés dans des procédés de fabrication de laine minérale plus courants où l'assiette est portée à une température de l'ordre de 900 à 1100°C.

Un autre alliage à base de cobalt objet de l'invention comprend les éléments suivants :

	Cr	23 à 34%
25	Ni	6 à 12%
	Ta	4,2 à 10%
	W	4 à 8%
	C	0,8 à 1,2%
	Fe	moins de 3%
30	Si	moins de 1%
	Mn	moins de 0,5%
	Zr	moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire Ta/C étant d'au moins 0,3, de préférence de l'ordre de 0,3 à 0,5,

avantageusement d'au moins 0,35, en particulier de 0,35 à 0,45.

Les teneurs en chrome, nickel, tantale, carbone peuvent être choisies dans les plages avantageuses indiquées précédemment.

Les alliages utilisables selon l'invention, lorsqu'ils sont exempts d'éléments
5 hautement réactifs tels que B, Hf, les terres rares dont Y, Dy, Re, peuvent être mis en forme très facilement par fusion et coulée classique avec des moyens conventionnels, notamment par fusion inductive sous atmosphère au moins partiellement inerte et coulée en moule de sable.

Ces alliages renfermant une certaine proportion de tungstène sont moins
10 préférés que les alliages précédents car ils permettent plutôt de travailler autour de 1100 à 1150°C. Comme précédemment, ils peuvent être utilisés dans des procédés où l'outil est porté à une température de 900 à 1100°C.

Après coulée, une microstructure particulière peut avantageusement être
15 atteinte par un traitement thermique en deux étapes, qui permet notamment de convertir les carbures de type M_7C_3 en $M_{23}C_6$:

- une phase de mise en solution comprenant un recuit à une température de 1100 à 1250°C, notamment de l'ordre de 1200 à 1250°C, pendant une durée pouvant aller notamment de 1 à 4 heures, avantageusement de l'ordre de 2 heures ; et
- 20 - une phase de précipitation de carbures comprenant un recuit à une température de 850 à 1050°C, notamment de l'ordre de 1000°C, pendant une durée pouvant aller notamment de 5 à 20 heures, avantageusement de l'ordre de 10 heures.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un article
25 par fonderie à partir des alliages décrits précédemment comme objet de l'invention, éventuellement avec les étapes du traitement thermique ci-dessus.

Le procédé peut comprendre au moins une étape de refroidissement, après la coulée et/ou après la première phase de traitement thermique, ainsi qu'à l'issue du traitement thermique.

30 Les refroidissements intermédiaires et/ou final peuvent se faire par exemple par refroidissement à l'air, notamment avec un retour à la température ambiante.

Le procédé peut comprendre en outre une étape de forgeage après la coulée.

Les alliages objets de l'invention peuvent être utilisés pour fabriquer toutes sortes de pièces sollicitées mécaniquement à haute température et/ou amenées à travailler en milieu oxydant ou corrosif. L'invention a encore pour objets de tels articles fabriqués à partir d'un alliage selon l'invention, notamment par fonderie.

5 Parmi de telles applications on peut citer notamment la fabrication d'articles utilisables pour l'élaboration ou la transformation à chaud du verre, par exemple des assiettes de fibrage pour la fabrication de laine minérale.

Bien que l'invention ait été décrite principalement dans ce cadre de la fabrication de laine minérale, elle peut être appliquée à l'industrie verrière en
10 général pour réaliser des éléments ou accessoires de four, de filière, ou de feeder notamment pour la production de fils de verre textile, de verre d'emballage.

En dehors de l'industrie verrière, l'invention peut s'appliquer à la fabrication d'articles très divers, lorsque ceux-ci doivent présenter une résistance mécanique élevée en milieu oxydant et/ou corrosif, en particulier à haute température.

15 De manière générale, ces alliages peuvent servir à réaliser tout type de pièces fixe ou mobile en alliage réfractaire servant au fonctionnement ou à l'exploitation d'un four de traitement thermique à haute température (au-delà de 1100°C), d'un échangeur de chaleur ou d'un réacteur de l'industrie chimique. Il peut ainsi s'agir par exemple de pales de ventilateur chaud, de support de
20 cuisson, de matériel d'enfournement... Ils peuvent aussi servir à réaliser tout type de résistance chauffante destinée à fonctionner en atmosphère chaude oxydante, et à réaliser des éléments de turbine, entrant dans des moteurs de véhicule terrestre, maritime ou aérien ou dans toute autre application ne visant pas des véhicules, par exemple des centrales.

25 L'invention a ainsi pour objet l'utilisation en atmosphère oxydante à une température d'au moins 1100°C d'un article constitué d'un alliage de cobalt tel que définit précédemment.

L'invention est illustrée par les exemples suivants ainsi que les figures 1 à 7 des dessins annexés sur lesquels :

- 30 - la figure 1 représente une observation microphotographique de la structure d'un alliage selon l'invention,
- la figure 2 est un graphe illustrant les propriétés mécaniques de cet alliage,
- les figures 3 et 4 représentent des observations microphotographiques de

la structure d'un alliage comparatif,

- les figures 5 et 6 sont des graphes illustrant les propriétés mécaniques comparées de différents alliages,

- la figure 7 représente une observation microphotographique de la structure d'un autre alliage utilisé selon l'invention.

EXEMPLE 1

Par la technique de fusion inductive sous atmosphère inerte (notamment argon) on prépare une charge fondue de la composition suivante que l'on met ensuite en forme par simple coulée en moule de sable :

10	Cr	28,3%
	Ni	8,68%
	C	0,37%
	Ta	5,7%
	W	0%
15	Résiduels : Fe	< 3%
	Si	< 1 %
	Mn	< 0,5%
	Zr	< 0,1%
	autres sommés	< 1%

20 le reste étant constitué par du cobalt.

La coulée est suivie par un traitement thermique comportant une phase de mise en solution pendant 2 heures à 1200°C et une phase de précipitation des carbures secondaires pendant 10 heures à 1000°C, chacun de ces paliers finissant par un refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante.

25 La microstructure de l'alliage obtenu, révélée par microscopie optique ou électronique, suivant les techniques métallographiques classiques et éventuellement microanalyse X, est composée d'une matrice de cobalt stabilisée en structure cubique face centrée par la présence du nickel, comportant en solution solide du chrome et du tantale avec des précipités de carbures présents à l'intérieur des grains et aux joints de grains. Cette structure est visible sur la figure 1 qui représente une observation de l'alliage au microscope électronique à balayage (MEB) avec un grossissement de 250 : les joints de grains qui n'apparaissent pas sur la microphotographie avec le grossissement utilisé ont été figurés par les lignes 1 en trait fin. A l'intérieur des grains délimités par les joints 1,

la phase intragranulaire est constituée de carbures secondaires 2 fins de type Cr_{23}C_6 et TaC précipités de façon régulière dans la matrice qui apparaissent sous la forme de petits points. Aux joints de grains, on trouve une phase intergranulaire dense mais discontinue composée exclusivement de carbures de tantale TaC 3
5 qui apparaissent comme des petits îlots de forme généralement allongée bien distincts les uns des autres.

Cette microstructure est due au rapport molaire du tantale par rapport au carbone dans la composition de l'alliage, qui est égal à 1,07.

La stabilité thermique de cette microstructure a été mise en évidence par le
10 traitement suivant :

un échantillon d'alliage ayant subi le traitement thermique précité de mise en solution et précipitation par recuits, est porté pendant 5 heures à la température de 1300°C, après quoi on réalise une trempe à l'eau pour figer la microstructure.

15 On observe la structure de l'échantillon au MEB avec un grossissement de 250. Cette observation montre que la structure des joints de grains n'a que peu été affectée par le traitement thermique : on n'observe pas de début de fusion de l'alliage et des carbures TaC encore nombreux.

Les propriétés de résistance mécanique à haute température de l'alliage
20 ont été évaluées dans des essais de tenue au fluage en flexion trois points à différentes températures (1200, 1250, 1300°C) sous différentes charges 21 MPa, 31 MPa, 45 MPa. Les essais ont porté sur une éprouvette parallélépipédique de 30 mm de large et de 3 mm d'épaisseur, la charge étant exercée au milieu d'un entraxe de 37 mm, soumise à chacune des températures indiquées
25 successivement aux trois charges par ordre croissant. Une autre série de mesures a été effectuée sous charge constante à température variable. Les résultats sont illustrés par la figure 2 qui présente sur un même graphe la déformation (en μm) de l'éprouvette en fonction du temps (en heures) pour chaque essai. Le tableau 1 indique la pente des courbes de fluage trois points suivant la température et la
30 contrainte appliquée et la durée sous charge.

L'alliage présente d'excellentes propriétés en fluage à 1200°C et 1250°C et une tenue encore appréciable à 1300°C sous la charge appliquée.

Les propriétés de résistance à l'oxydation ont été évaluées dans des essais de thermogravimétrie à 1200°C : on obtient une constante parabolique

d'oxydation K_p de $96,5 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ et une constante parabolique d'évaporation K_v de $3,96 \cdot 10^{-19} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les propriétés de résistance mécanique de l'alliage à moins haute température sous forte charge ont été évaluées dans des essais de tenue au fluage en flexion trois points à 1000°C sous une charge de 103 MPa, dont les résultats seront présentés plus loin à la lumière des exemples comparatifs.

La capacité de cet alliage à être utilisé pour constituer un outillage de mise en forme du verre fondu a été évaluée dans l'application à la fabrication de laine de verre. Une assiette de fibrage de 200 mm de diamètre de forme classique a été fabriquée par coulée et traitement thermique comme ci-dessus, puis utilisée dans des conditions industrielles pour fibrer un verre de composition ci-dessous à la température de l'assiette étant comprise entre 1150 et 1210°C :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fer total (Fe ₂ O ₃)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Divers
45,7	19	7,7	12,6	0,3	8	5,1	1

Il s'agit d'un verre relativement oxydant par rapport à un verre classique en raison de sa teneur élevée en fer et d'un redox de 0,15. Sa température de liquidus est de 1140°C.

L'assiette est utilisée avec une tirée de 2,3 tonnes par jour jusqu'à ce que son arrêt soit décidé suite à la ruine de l'assiette déclarée par une détérioration visible ou par une qualité de fibre produite devenue insuffisamment bonne. La température de la composition minérale arrivant dans l'assiette est de l'ordre de 1200 à 1240°C. La température du métal suivant le profil de l'assiette est comprise entre 1160 et 1210°C. La durée de vie (en heures) de l'assiette ainsi mesurée a été de 390 heures.

Pendant l'essai de fibrage, l'assiette a subi de nombreux chocs thermiques avec une quinzaine d'arrêts et redémarrages, sans apparition de fissures. Ceci témoigne de la bonne ductilité de l'alliage à 1100-1200°C.

La longue tenue de l'assiette est liée à la bonne résistance au fluage de l'alliage à 1200°C sous contrainte moyenne (conditions mécaniques résultant de la géométrie de l'assiette).

L'association de l'alliage de l'exemple 1 et du verre rendu moins corrodant par la présence de fer fournit des conditions favorables à la fabrication de laine minérale à très haute température.

EXEMPLE COMPARATIF 1

A des fins de comparaison, on préparé et testé dans les mêmes conditions un alliage selon WO-99/16919 de composition suivante :

	Cr	29%
5	Ni	8,53%
	C	0,38%
	Ta	2,95%
	W	5,77%
	Résiduels : Fe	< 3%
10	Si	< 1 %
	Mn	< 0,5%
	Zr	< 0,1%
	autres sommés	< 1%

le reste étant constitué par du cobalt.

15 Avec un rapport Ta/C égal à 0,51 , la microstructure de cet alliage, représentée sur la figure 3, révèle la présence aux joints de grains d'environ 50% de carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ (visibles en 4 en forme de plages eutectiques fines) et de 50% de carbures TaC (visibles en 3).

20 La stabilité thermique de la microstructure de cet alliage à très haute température est bien inférieure à celle de l'exemple 1, comme illustré sur la figure 4, qui représente l'observation au MEB d'un échantillon d'alliage de l'exemple comparatif 1 après 5 heures à 1300°C et trempe à l'eau.

25 On observe que les carbures intergranulaires ont disparu, y compris les carbures de tantale, et que des zones liquides (fondues) 5 sont apparues à 1300°C qui se sont resolidifiées à la trempe.

On vérifie par des essais de tenue au fluage que la résistance mécanique de l'alliage comparatif à haute température est inférieure à celle de l'alliage de l'exemple 1. Ces résultats sont rassemblés sur le graphe de la figure 5 qui présente des résultats comparés de tenue au fluage à 1200°C sous 31 MPa, sur 30 le graphe de la figure 6 qui présente des résultats comparés de tenue au fluage à 1000°C sous 103 MPa, et dans le tableau 1.

Les propriétés de résistance à l'oxydation à 1200°C évaluées par thermogravimétrie sont : $K_p = 92,4 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_v = 4,86 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

EXEMPLE COMPARATIF 2

Les figures 5 et 6 et le tableau 1 présentent aussi les caractéristiques mécaniques à haute température d'un autre alliage comparatif d'une nature différente : il s'agit d'un superalliage de type ODS dont la matrice est constituée de nickel-chrome et qui est renforcé par une phase d'oxydes tels que l'oxyde d'yttrium.

Ces alliages très performants ne peuvent être obtenus par coulée, mais par la technique délicate de métallurgie des poudres en réalisant un alliage mécanique par mécanosynthèse de poudres métalliques et céramiques, frittage sous charge, travail thermomécanique complexe et traitement thermique à très haute température avec pour conséquence un coût de fabrication très élevé.

La nuance testée dans l'exemple comparatif 2 est le MA 758 de SPECIAL METALS.

On note que l'alliage ODS de l'exemple comparatif 2 a une tenue au fluage bien meilleure que l'alliage au cobalt de l'exemple comparatif 1 : la pente de la courbe de fluage à 1200°C est 15 fois plus importante pour l'alliage comparatif au cobalt.

L'alliage de l'exemple 1 reste en deçà de l'alliage ODS avec une pente de courbe à 1200°C 2 à 3 fois plus importante, mais constitue une amélioration considérable par rapport à l'alliage de l'exemple comparatif 1.

On observe une différence de comportement similaire à 1000°C.

EXEMPLE 2

On prépare comme à l'exemple 1 et on évalue de la même façon les propriétés d'un autre alliage selon l'invention de la composition suivante :

25	Cr	28,5%
	Ni	8,9%
	C	0,5%
	Ta	8,5%
	W	0%
30	résiduels : Fe	< 3 %
	Si	< 1%
	Mn	< 0,5%
	Zr	< 0,1%
	autres sommés	< 1%

le reste étant constitué par du cobalt.

Sa microstructure est semblable à celle de l'alliage de l'exemple 1, avec une phase intergranulaire constituée exclusivement de carbures de tantale TaC (rapport molaire Ta/C = 1,13).

5 Les résultats des essais de tenue mécanique figurent sur la figure 5 et dans le tableau 1.

EXEMPLE 3

On prépare comme à l'exemple 1 et on évalue de la même façon les propriétés d'un autre alliage selon l'invention de la composition suivante :

10	Cr	29%
	Ni	8,86%
	C	0,98%
	Ta	6%
	W	0%
15	résiduels : Fe	< 3 %
	Si	< 1%
	Mn	< 0,5%
	Zr	< 0,1%
	autres sommés	< 1%

20 le reste étant constitué par du cobalt.

Sa microstructure se distingue de celles des alliages des exemples 1 et 2 par la présence aux joints de grains, en plus de la même quantité de carbures de tantale, de carbures de chrome Cr_{23}C_6 . La haute teneur en carbone produit une forte densité de carbures parmi lesquels la répartition est d'environ 50% de Cr_{23}C_6 pour 50% de TaC, en raison du rapport molaire Ta/C égal à 0,39.

25 Les résultats des essais de tenue mécanique figurent sur la figure 5 et dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Température	Charge 21 MPa		Charge 31 MPa		Charge 45 MPa	
		Durée (h)	Pente ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	Durée (h)	Pente ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	Durée (h)	Pente ($\mu\text{m.h}^{-1}$)
1	1200	-	-	70	2,0	40	14,0
	1250	96	1,0	67	3,5	96	9,0
	1300	97	2,5	-	-	-	-
2	1200	63,5	< 1,0	163	2,0	-	-
3	1150	-	-	-	-	64	6,0
	1200	-	-	75	4,5	-	-
	1250	66	1,5	66	10,0	17	140,0
Ex. comp. 1	1150	64	< 1,0	-	-	-	-
	1200	16	6,0	50	14,0	-	-
Ex. comp. 2	1200	-	-	124	< 1,0	-	-

EXEMPLE 4

On utilise un autre alliage renfermant du tungstène, de la composition suivante :

	Cr	28,2%
5	Ni	8,74%
	C	0,37%
	Ta	5,84%
	W	5,6%
	résiduels : Fe	< 3 %
10	Si	< 1%
	Mn	< 0,5%
	Zr	< 0,1%
	autres sommés	< 1%

le reste étant constitué par du cobalt.

15 Sa microstructure illustrée par la figure 7, présentant une vue obtenue en microscopie électronique à balayage, révèle un réseau intergranulaire assez dense de carbures 6 de tantale eutectiques TaC avec la solution solide de cobalt. Lorsque la microstructure est observée en microscopie optique après attaque métallographique appropriée, il semble qu'il y ait différents types de carbures MC
20 présents, probablement dus à la participation du tungstène à la constitution de ces carbures.

La microstructure révèle de manière claire une phase 7 sous forme de plages compactes dispersées riches en cobalt et en chrome en parts quasi-égales, qui seraient constituées de l'une des phases TCP « Topologically Close
25 Compact », la phase sigma CoCr connue pour fragiliser l'alliage.

Ces phases n'apparaissent pas sur la microstructure de l'alliage de l'exemple 1 pourtant très proche en composition si ce n'est l'absence de tungstène. Dans cet exemple 4, la présence de 5,6% de tungstène s'ajoutant aux
30 globale en éléments passant en solution solide au-delà d'une sorte de limite de solubilité.

La résistance à l'oxydation à 1200°C de cet alliage est évaluée par thermogravimétrie : on obtient $K_p \approx 190.10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ et $K_v = 4,17.10^{-9} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Dans un essai de résistance au fluage en flexion 3 points à 1200°C sous 31 MPa, cet alliage manifeste une vitesse de fluage de l'ordre de 7 à 8 $\mu\text{m.h}^{-1}$, ce qui est un peu moins bon que les alliages des exemples 1 à 3, mais est une nette amélioration par rapport à l'alliage de l'exemple comparatif 1.

- 5 Ces propriétés le rendent apte à être utilisé en atmosphère oxydante jusqu'à des températures de l'ordre de 1100 à 1150°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de laine minérale par centrifugation interne, dans lequel on déverse un débit de matière minérale en fusion dans une assiette de fibrage dont la bande périphérique est percée d'une multitude d'orifices par
 5 lesquels s'échappent des filaments de matière minérale fondue qui sont ensuite étirés en laine sous l'action d'un gaz, **caractérisé en ce que** la température de la matière minérale dans l'assiette est d'au moins 1100°C et en ce que l'assiette de fibrage est constituée d'un alliage à base de cobalt comprenant les éléments suivants (en pourcentage pondéral de l'alliage) :

10	Cr	23 à 34%
	Ni	6 à 12%
	Ta	3 à 10%
	C	0,2 à 1,2%
	W	0 à 8%
15	Fe	moins de 3%
	Si	moins de 1%
	Mn	moins de 0,5%
	Zr	moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport
 20 molaire du tantale par rapport au carbone étant d'au moins 0,3.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la composition de matière minérale renferme un taux de fer ferrique exprimé en Fe_2O_3 , d'au moins 3% en poids, notamment d'au moins 5% en poids.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce**
 25 **que la composition de matière minérale comprend les pourcentages pondéraux** suivants :

	SiO_2	39-55%,	de préférence	40-52%
	Al_2O_3	16-27%,	--	16-25%
	CaO	3-35%,	--	10-25%
30	MgO	0-15%,	--	0-10 %
	Na_2O	0-15%,	--	6-12 %
	K_2O	0-15%,	--	3-12%
	$\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	10-17%,	--	12-17%
	P_2O_5	0-3%,	--	0-2%

	²⁷		
Fer total (exprimé en Fe ₂ O ₃)	0-15%,	--	4-12%
B ₂ O ₃	0-8%,	--	0-4 %
TiO ₂	0-3%,		

MgO étant compris entre 0 et 5%, notamment entre 0 et 2% lorsque R₂O ≤ 13,0%.

5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage de l'assiette comprend de 5,5 à 9% en poids de tantale.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage de l'assiette présente un rapport molaire Ta/C supérieur ou égal à 0,9.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage de l'assiette comprend de 0,3 à 0,55% en poids de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage comprend de 0,8 à 1,2% en poids de carbone.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage de l'assiette présente un rapport molaire Ta/C de l'ordre de 0,3 à 0,5.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage de l'assiette est dénuée de tungstène.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la matière minérale fondue a une température de liquidus de l'ordre de 1140°C ou plus.

11. Alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute température en milieu oxydant, comprenant en outre du chrome, du nickel, du tantale et du carbone, **caractérisé en ce qu'il** ne renferme pas de tungstène et en ce qu'il se compose essentiellement des éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de l'alliage) :

	Cr	23 à 34%
	Ni	6 à 12%
30	Ta	3 à 10%
	C	0,2 à 1,2%
	Fe	moins de 3%
	Si	moins de 1%
	Mn	moins de 0,5%

Zr moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire Ta/C étant d'au moins 0,3.

12. Alliage selon la revendication 11, **caractérisé en ce que les**
5 proportions des éléments sont dans les gammes suivantes :

Cr	26 à 32%
Ni	8 à 10%
Ta	4,5 à 10%
C	0,3 à 1,1%

10 13. Alliage selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que le**
rapport molaire du tantale par rapport au carbone est d'au moins 0,9.

14. Alliage selon la revendication 13, **caractérisé en ce que la teneur en**
carbone est de l'ordre de 0,3 à 0,55%.

15 15. Alliage selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que la**
teneur en carbone est de l'ordre de 0,8 à 1,2%.

16. Alliage selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que le**
rapport molaire Ta/C est de l'ordre de 0,3 à 0,5.

17. Alliage à base de cobalt doué de résistance mécanique à haute
température en milieu oxydant, comprenant en outre du chrome, du nickel, du
20 tantale et du carbone, **caractérisé en ce qu'il se compose essentiellement des**
éléments suivants (les proportions étant indiquées en pourcentage pondéral de
l'alliage) :

Cr	23 à 34%
Ni	6 à 12%
25 Ta	4,2 à 10%
W	4 à 8%
C	0,8 à 1,2%
Fe	moins de 3%
Si	moins de 1%
30 Mn	moins de 0,5%
Zr	moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire Ta/C étant d'au moins 0,3, de préférence d'au moins 0,35, avantageusement de l'ordre de 0,35 à 0,5.

18. Article, notamment article utilisable notamment pour l'élaboration ou la transformation à chaud du verre, réalisé en un alliage selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, notamment par fonderie.

19. Article selon la revendication 18, obtenu par fonderie.

5 20. Article selon la revendication 19, ayant subi un traitement thermique après coulée de l'alliage.

21. Article selon la revendication 19 ayant subi un forgeage après coulée de l'alliage.

10 22. Article selon l'une des revendications 18 à 21, consistant en une assiette de fibrage pour la fabrication de laine minérale.

23. Procédé de fabrication d'un article selon la revendication 20, comprenant la coulée de l'alliage fondu dans un moule approprié, et un traitement thermique de l'article moulé comprenant un premier recuit à une température de 1100 à 1250°C et un second recuit à une température de 850 à 1050°C.

15 24. Utilisation en atmosphère oxydante à une température d'au moins 1100°C d'un article constitué d'un alliage à base de cobalt comprenant les éléments suivants (en pourcentage pondéral de l'alliage) :

	Cr	23 à 34%
	Ni	6 à 12%
20	Ta	3 à 10%
	C	0,2 à 1,2%
	W	0 à 8%
	Fe	moins de 3%
	Si	moins de 1%
25	Mn	moins de 0,5%
	Zr	moins de 0,1%

le reste étant constitué par du cobalt et des impuretés inévitables, le rapport molaire du tantale par rapport au carbone étant d'au moins 0,3.

1/4

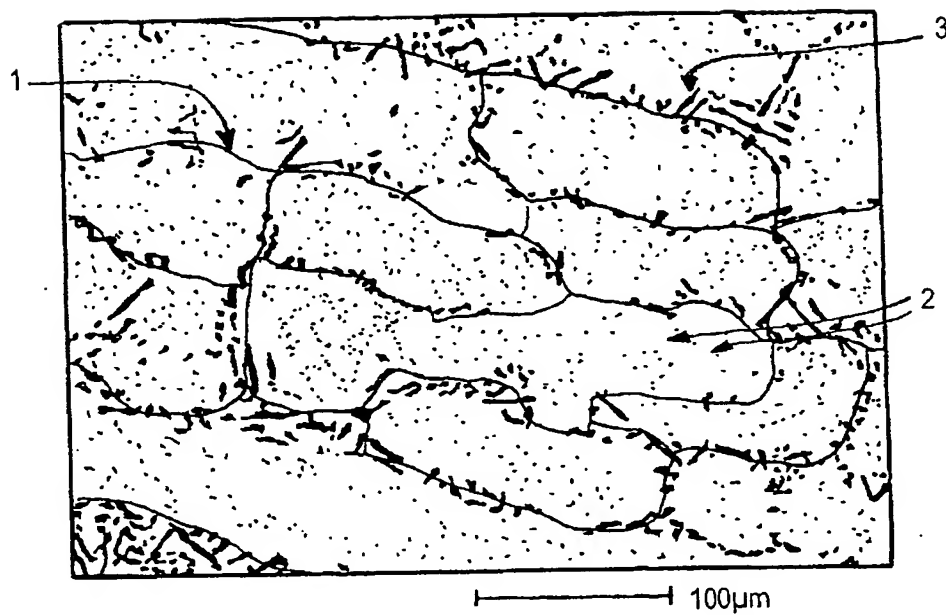


FIG.1

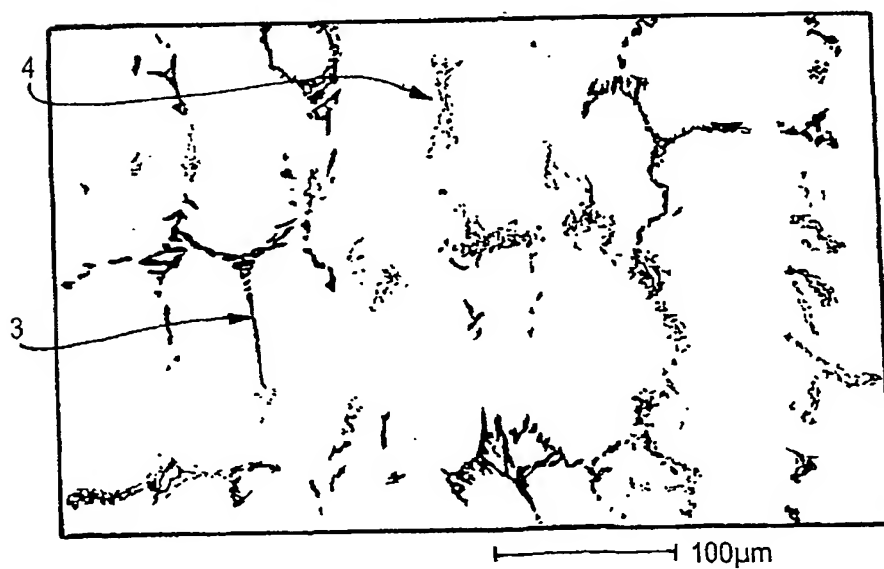


FIG.3

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

2/4

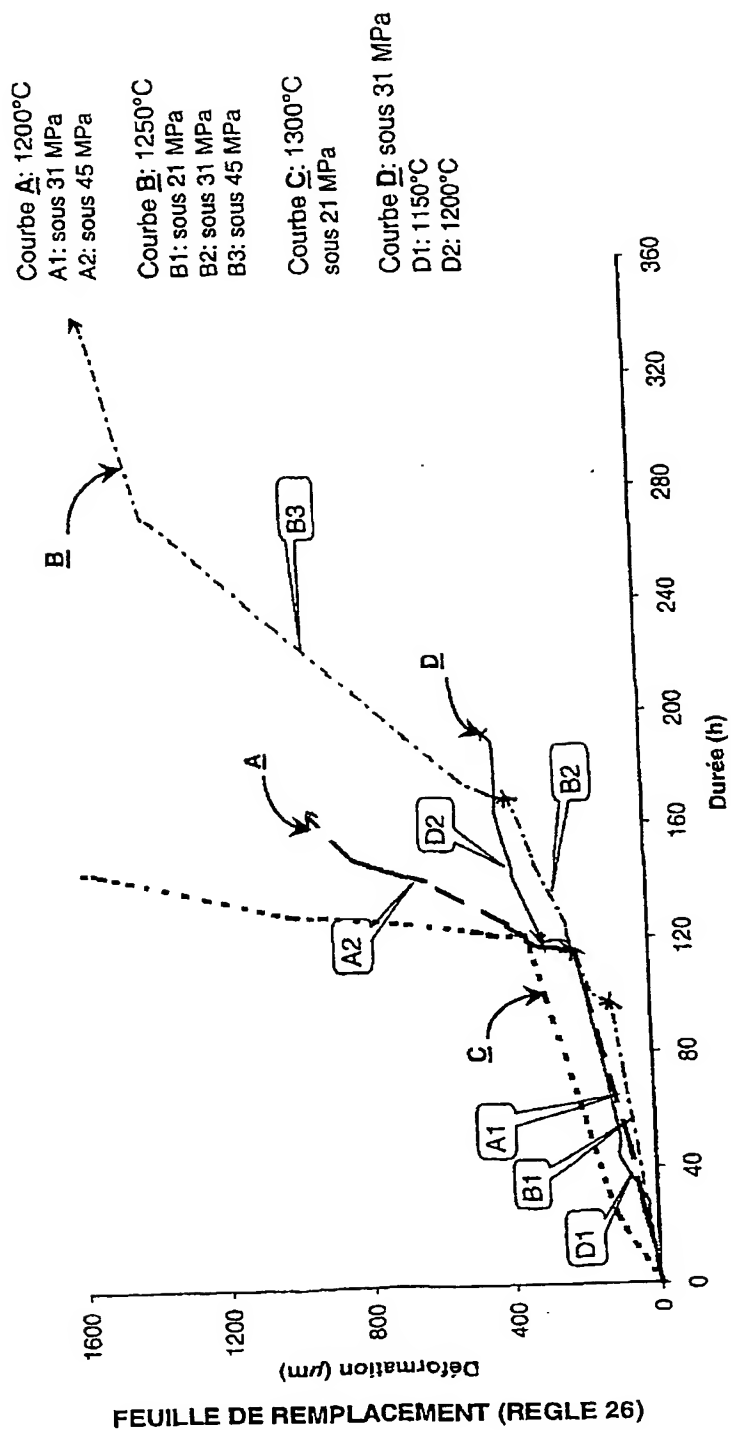


FIG.2

3/4

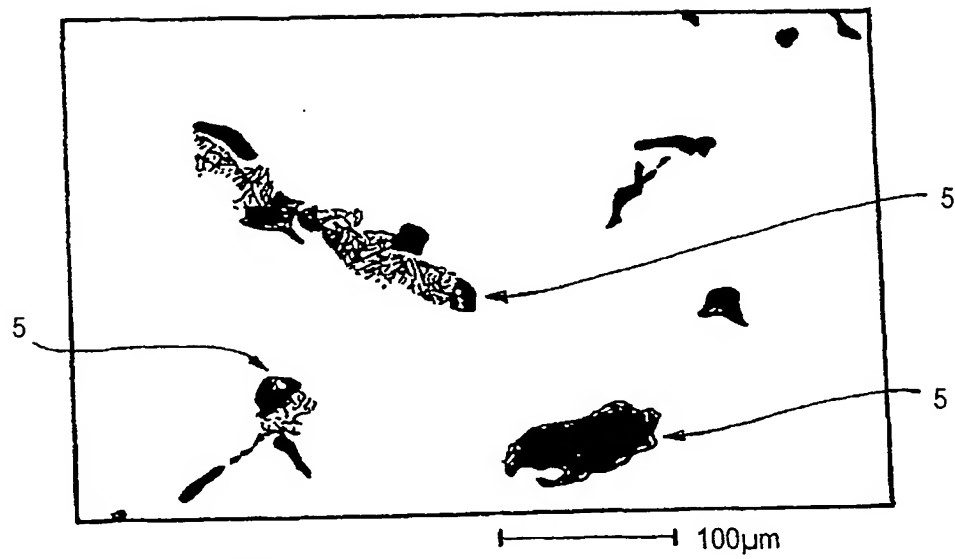


FIG.4

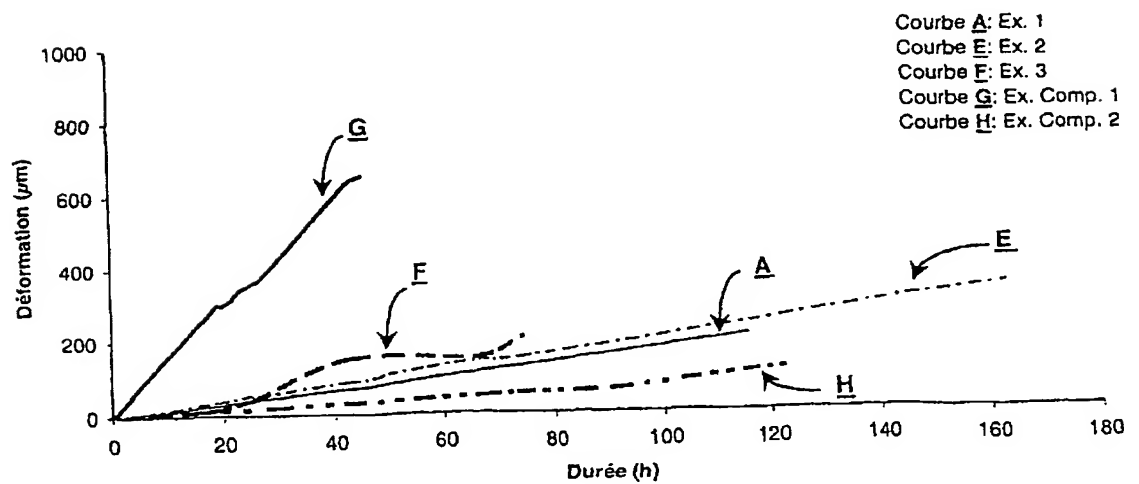


FIG.5

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

4/4

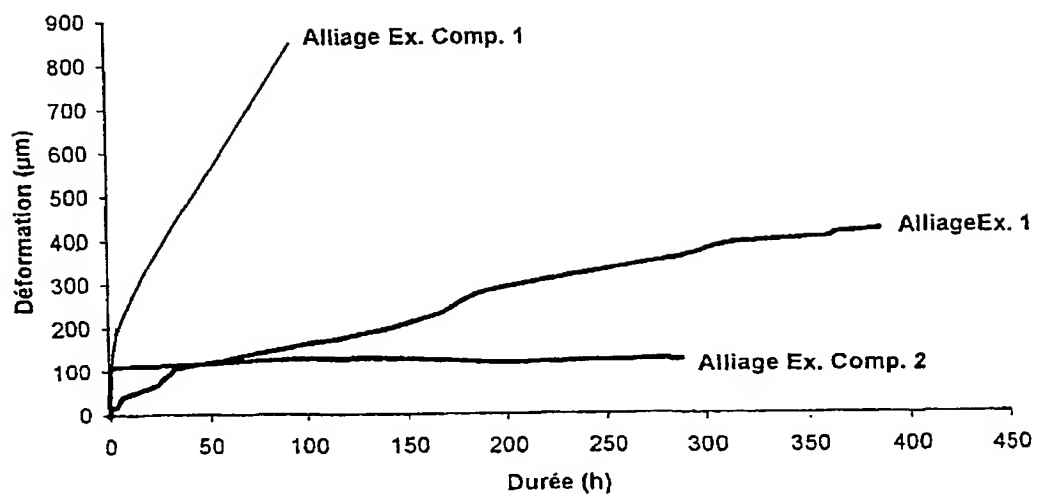


FIG.6

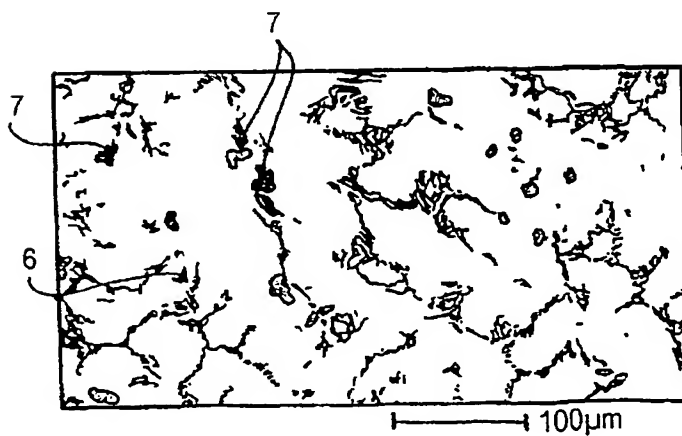


FIG.7

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PC...R 01/01590

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C22C19/07 C03B37/095 C03B37/04 C22F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C22C C03B C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 16919 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;BERTHOD PATRICE (FR); BERNARD JEAN LUC (FR);) 8 April 1999 (1999-04-08) cited in the application	1, 4-9, 17-24
A	claims 1-10	2, 3, 10-16
A	examples 1,2; tables 1,2	
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 632 (C-1280), 2 December 1994 (1994-12-02) - & JP 06 240392 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 30 August 1994 (1994-08-30) abstract	1, 4-24
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2001

Date of mailing of the international search report

31/07/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No
PC1/FR 01/01590

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 904 290 A (GAUL DAVID J ET AL) 27 February 1990 (1990-02-27) claims 1-18 column 3, line 25 -column 7, line 7 ----	1,4-24
A	US 3 933 484 A (COSTIN DARRYL J) 20 January 1976 (1976-01-20) claims 1-10 column 1, line 1 -column 4, line 46 ----	1,4-24
A	US 4 668 265 A (GAUL DAVID J ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26) claims 1-9 column 3, line 25 -column 6, line 68 ----	1,4-24
A	WO 99 56525 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;LAFFON FABRICE (FR); BERNARD JEAN LUC (FR); M) 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application claims 1-16; examples 1-7 ----	2,3
A	US 5 176 729 A (FURTAK HANS ET AL) 5 January 1993 (1993-01-05) claims 1-8 column 8, line 35 -column 16, line 60 -----	2,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 01/01590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9916919 A	08-04-1999	FR 2769024 A AU 9271398 A BR 9806253 A EP 0968314 A HU 0001208 A NO 992576 A SK 71099 A TR 9901193 T ZA 9808785 A	02-04-1999 23-04-1999 25-01-2000 05-01-2000 28-08-2000 28-05-1999 10-12-1999 22-11-1999 06-04-1999
JP 06240392 A	30-08-1994	NONE	
US 4904290 A	27-02-1990	NONE	
US 3933484 A	20-01-1976	AR 203133 A AU 7737275 A BE 824659 A CA 989645 A DE 2461961 A DK 94475 A,B, ES 433607 A FI 750358 A,B, FR 2273075 A GB 1430910 A IT 1031091 B JP 1071932 C JP 50153715 A JP 56015456 B LU 71698 A NL 7500712 A NO 750622 A,B, NO 773272 A,B, PH 12457 A SE 410325 B SE 7500966 A ZA 7500091 A	14-08-1975 22-07-1976 15-05-1975 25-05-1976 04-12-1975 01-12-1975 16-02-1977 01-12-1975 26-12-1975 07-04-1976 30-04-1979 30-11-1981 11-12-1975 10-04-1981 09-12-1975 02-12-1975 02-12-1975 08-03-1979 08-10-1979 01-12-1975 28-01-1976
US 4668265 A	26-05-1987	NONE	
WO 9956525 A	11-11-1999	FR 2778399 A AU 3527399 A BR 9906418 A CN 1273504 T EP 0994647 A HR 20000008 A HU 0002448 A NO 20000030 A PL 337878 A SK 189199 A TR 200000071 T	12-11-1999 23-11-1999 11-07-2000 15-11-2000 26-04-2000 31-08-2000 28-11-2000 05-01-2000 11-09-2000 11-07-2000 21-11-2000
US 5176729 A	05-01-1993	FR 2668470 A AT 125521 T AU 648831 B AU 8605891 A BR 9104665 A CA 2054326 A CN 1062127 A	30-04-1992 15-08-1995 05-05-1994 30-04-1992 16-06-1992 30-04-1992 24-06-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 01/01590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5176729 A		CS 9103246 A	13-05-1992
		DE 69111567 D	31-08-1995
		DE 69111567 T	21-03-1996
		DK 484211 T	18-12-1995
		EP 0484211 A	06-05-1992
		ES 2078475 T	16-12-1995
		FI 915072 A, B,	30-04-1992
		HU 66662 A	28-12-1994
		IE 913721 A	22-05-1992
		JP 4265247 A	21-09-1992
		MX 174325 B	06-05-1994
		NO 914143 A	30-04-1992
		NZ 240336 A	26-01-1994
		PL 168379 B	29-02-1996
		RU 2053207 C	27-01-1996
		TR 25519 A	01-05-1993
		ZA 9108561 A	29-07-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No
PC1/FR 01/01590

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C22C19/07 C03B37/095 C03B37/04 C22F1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C22C C03B C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 16919 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;BERTHOD PATRICE (FR); BERNARD JEAN LUC (FR);) 8 avril 1999 (1999-04-08) cité dans la demande	1,4-9, 17-24
A	revendications 1-10	2,3, 10-16
A	exemples 1,2; tableaux 1,2 --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 632 (C-1280), 2 décembre 1994 (1994-12-02) -& JP 06 240392 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 30 août 1994 (1994-08-30) abrégé --- -/-	1,4-24

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vlassi, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCI/FR 01/01590

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 904 290 A (GAUL DAVID J ET AL) 27 février 1990 (1990-02-27) revendications 1-18 colonne 3, ligne 25 -colonne 7, ligne 7 ----	1,4-24
A	US 3 933 484 A (COSTIN DARRYL J) 20 janvier 1976 (1976-01-20) revendications 1-10 colonne 1, ligne 1 -colonne 4, ligne 46 ----	1,4-24
A	US 4 668 265 A (GAUL DAVID J ET AL) 26 mai 1987 (1987-05-26) revendications 1-9 colonne 3, ligne 25 -colonne 6, ligne 68 ----	1,4-24
A	WO 99 56525 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;LAFFON FABRICE (FR); BERNARD JEAN LUC (FR); M) 11 novembre 1999 (1999-11-11) cité dans la demande revendications 1-16; exemples 1-7 ----	2,3
A	US 5 176 729 A (FURTAK HANS ET AL) 5 janvier 1993 (1993-01-05) revendications 1-8 colonne 8, ligne 35 -colonne 16, ligne 60 -----	2,3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/R 01/01590

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9916919 A	08-04-1999	FR 2769024 A	02-04-1999
		AU 9271398 A	23-04-1999
		BR 9806253 A	25-01-2000
		EP 0968314 A	05-01-2000
		HU 0001208 A	28-08-2000
		NO 992576 A	28-05-1999
		SK 71099 A	10-12-1999
		TR 9901193 T	22-11-1999
		ZA 9808785 A	06-04-1999
JP 06240392 A	30-08-1994	AUCUN	
US 4904290 A	27-02-1990	AUCUN	
US 3933484 A	20-01-1976	AR 203133 A	14-08-1975
		AU 7737275 A	22-07-1976
		BE 824659 A	15-05-1975
		CA 989645 A	25-05-1976
		DE 2461961 A	04-12-1975
		DK 94475 A, B,	01-12-1975
		ES 433607 A	16-02-1977
		FI 750358 A, B,	01-12-1975
		FR 2273075 A	26-12-1975
		GB 1430910 A	07-04-1976
		IT 1031091 B	30-04-1979
		JP 1071932 C	30-11-1981
		JP 50153715 A	11-12-1975
		JP 56015456 B	10-04-1981
		LU 71698 A	09-12-1975
		NL 7500712 A	02-12-1975
		NO 750622 A, B,	02-12-1975
		NO 773272 A, B,	02-12-1975
		PH 12457 A	08-03-1979
		SE 410325 B	08-10-1979
		SE 7500966 A	01-12-1975
		ZA 7500091 A	28-01-1976
US 4668265 A	26-05-1987	AUCUN	
WO 9956525 A	11-11-1999	FR 2778399 A	12-11-1999
		AU 3527399 A	23-11-1999
		BR 9906418 A	11-07-2000
		CN 1273504 T	15-11-2000
		EP 0994647 A	26-04-2000
		HR 20000008 A	31-08-2000
		HU 0002448 A	28-11-2000
		NO 20000030 A	05-01-2000
		PL 337878 A	11-09-2000
		SK 189199 A	11-07-2000
		TR 200000071 T	21-11-2000
US 5176729 A	05-01-1993	FR 2668470 A	30-04-1992
		AT 125521 T	15-08-1995
		AU 648831 B	05-05-1994
		AU 8605891 A	30-04-1992
		BR 9104665 A	16-06-1992
		CA 2054326 A	30-04-1992
		CN 1062127 A	24-06-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Den - Internationale No

PCT/FR 01/01590

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5176729 A		CS 9103246 A	13-05-1992
		DE 69111567 D	31-08-1995
		DE 69111567 T	21-03-1996
		DK 484211 T	18-12-1995
		EP 0484211 A	06-05-1992
		ES 2078475 T	16-12-1995
		FI 915072 A,B,	30-04-1992
		HU 66662 A	28-12-1994
		IE 913721 A	22-05-1992
		JP 4265247 A	21-09-1992
		MX 174325 B	06-05-1994
		NO 914143 A	30-04-1992
		NZ 240336 A	26-01-1994
		PL 168379 B	29-02-1996
		RU 2053207 C	27-01-1996
		TR 25519 A	01-05-1993
		ZA 9108561 A	29-07-1992